

УДК 535.2

ОПТИЧЕСКАЯ ДЕФАЗИРОВКА В ПРИМЕСНОМ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНЕ: ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ НЕКОГЕРЕНТНОГО ФОТОННОГО ЭХА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

*К.Р. Каримуллин, Ю.Г. Вайнер, И.Ю. Ерёмчев,
А.В. Наумов, В.В. Самарцев*

Аннотация

Развита методика зондовой спектроскопии аморфных сред в режиме некогерентного фотонного эха, позволяющая исследовать процессы оптической дефазировки при высоких (вплоть до комнатной) температурах и повышенном гидростатическом давлении. Описан спектрометр некогерентного фотонного эха, а также оригинальная экспериментальная аппаратура, предназначенная для контроля и измерения внешнего гидростатического давления в исследованиях неупорядоченных примесных сред под давлением. Исследована оптическая дефазировка примесных молекул тетра-*трет*-бутил-терилена (ТБТ), введенных в матрицу полиизобутилена (ПИБ) при высоких (77–300 К) температурах. Приведены результаты исследования динамики оптических спектров хромофорных молекул в полимерной матрице в условиях повышенного давления.

Ключевые слова: аморфная среда, оптическая дефазировка, однородная ширина, четырехволновое смешение, некогерентное фотонное эхо, широкополосный лазер, камера высокого давления, люминесцентный микроскоп, полиизобутилен, хромофорная молекула, тетра-*трет*-бутил-терилен.

Введение

Эксперименты по изучению внутренней динамики неупорядоченных (аморфных) сред весьма актуальны и практически значимы на сегодняшний день. Это связано с тем, что интерес исследователей неуклонно смещается в область сложных молекулярных соединений, к которым относятся разнообразные полимеры и стекла, аморфные полупроводниковые структуры, а также многочисленные биологические среды. Большинство нанообъектов, наноструктур органической природы и метаматериалов также относится к неупорядоченным средам. Аморфные соединения являются перспективными объектами для создания новых материалов и приборов. Изучение и синтез неупорядоченных структур с заданными свойствами являются важными направлениями современной науки и техники. Повсеместное использование на практике и необходимость разработки новых материалов и структур на основе неупорядоченных органических веществ делают актуальным глубокое изучение их фундаментальных свойств. Практически все характеристики, такие, как коэффициенты упругости, теплопроводности и теплоемкости, восприимчивости к различным внешним воздействиям и другие параметры, не могут быть объяснены без привлечения информации о внутренней динамике вещества. Немаловажной является проблема изучения быстропотекающих процессов в аморфных средах, таких, как растворение, полимеризация, внутренние колебания и переориентация молекул, различные биохимические процессы и реакции. В настоящей работе динамика неупорядоченных сред (полимеров) на микроскопическом уровне

исследуется при помощи методики оптической спектроскопии некогерентного фотонного эха. Примесные (хромофорные) молекулы, на электронных переходах которых возбуждаются сигналы фотонного эха, внедряются в малой концентрации в исследуемые аморфные матрицы и играют роль чувствительных спектральных зондов (проб).

1. Спектроскопия примесных аморфных сред

Систематические исследования внутренней динамики неупорядоченных сред начались в 70-х годах прошлого столетия. Самые первые исследования выявили существенные отличия между низкотемпературными свойствами конденсированных сред, обладающих неупорядоченной внутренней структурой, и соответствующими характеристиками высокоупорядоченных твердотельных систем – кристаллов. Среди подобных «аномалий» можно выделить линейную (для удельной теплоемкости) и квадратичную (для теплопроводности) температурные зависимости [1] (в случае кристаллов оба этих параметра зависят от температуры как T^3) и некоторые другие. Было обнаружено, что большинство аномальных свойств аморфных соединений носит универсальный характер и практически не зависит от химического состава и структуры исследуемых образцов. Таким образом, наблюдаемая внутренняя динамика неупорядоченных сред обусловлена не конкретным химическим строением и свойствами изучаемых веществ, а самим фактом разупорядоченности внутренней структуры.

Одним из первых теоретических подходов к описанию внутренних свойств аморфных сред при низких температурах стала модель, предложенная независимо П. Андерсоном [2] и У. Филлипсом [3]. Данная модель основывается на предположении о существовании в неупорядоченных системах особых (дополнительных к обычным акустическим фононам) элементарных низко-энергетических возбуждений – туннелирующих двухуровневых систем (ДУС). В рамках стандартной модели ДУС сложная потенциальная поверхность аморфной среды заменяется множеством локальных двухъямных потенциалов, случайный характер распределения которых по поверхности описывается распределением параметров этих потенциалов. Термин «туннелирующая» при описании ДУС связан с тем фактом, что энергетический барьер, характеризующий локальный потенциал, преодолевается посредством туннелирования, причем соответствующая переходу энергия уносится или поглощается в виде фонона. Понятие ДУС является по сути феноменологическим, такие объекты могут рассматриваться как переходы атомов (групп атомов) между минимумами локальных потенциалов. Однако даже такая простая модель позволила адекватно описать большинство низкотемпературных ($T < 1\text{--}2\text{ К}$) свойств стекол. Дальнейшие эксперименты показали, что при более высоких температурах (от 2–3 К до десятков К) неупорядоченные системы также проявляют универсальные свойства, отличные от кристаллических сред. Например, существует дополнительный к акустическим фононам и ДУС вклад в теплоемкость [1], «плато» в температурной зависимости теплопроводности вблизи 10 К [4]. Аномалии также наблюдаются в оптических спектрах стекол (наличие бозонного пика [1]). Эти аномальные свойства аморфных сред уже не объясняются в рамках стандартной модели ДУС. Считается, что в стеклах, помимо акустических фононов и ДУС, имеются дополнительные низкочастотные возбуждения, а именно квазилокализованные низкочастотные колебательные моды (НЧМ) и релаксационные системы. НЧМ рассматриваются как колебания групп атомов (молекул) в одноямном потенциале, а релаксационным системам отвечают надбарьерные термо-индуцированные переходы между локальными минимумами потенциальной поверхности. С ростом температуры плотность НЧМ быстро рас-

тет (от практически нулевого значения при низких температурах), поэтому именно НЧМ определяют свойства неупорядоченных сред при температуре выше 2–3 К. Несмотря на это, большинство экспериментальных исследований связано именно с изучением ДУС при низких температурах. Проблема исследования свойств неупорядоченных веществ в области промежуточных и особенно в области высоких (вплоть до комнатных и выше) температур остается важной задачей. Развитие методов высокотемпературной спектроскопии аморфных сред во многом определяет дальнейший прогресс как в области фундаментальных исследований, так и в области практических приложений, связанных с созданием новых твердотельных материалов с заданными свойствами и с исследованием биологических объектов. По-прежнему остается невыясненной микроскопическая природа специфических низкоэнергетических возбуждений, присущих неупорядоченным средам и определяющих их основные свойства (при низких температурах), что является существенным ограничением для понимания ряда экспериментальных данных по оптической спектроскопии примесных аморфных соединений.

Оптические спектры примесных аморфных конденсированных сред значительно усложняются межатомными и межмолекулярными взаимодействиями. Электрон-фононное взаимодействие приводит к тому, что при изменении электронного состояния молекулы возникают межмолекулярные колебания, вследствие чего в спектре наблюдаются отдельные линии. В силу огромного количества частот межмолекулярных колебаний одновременно возбуждается множество электрон-фононных линий, которые непрерывно заполняют широкий участок спектра, сливаясь в широкую полосу. Уширение, возникающее вследствие этого, является однородным. Оно свойственно оптическому спектру даже единственного примесного центра. Однородно-уширенный спектр активного центра выглядит как совокупность узкого пика и широкого спада (крыла). Узкий пик, который называют бесфононной линией (БФЛ), соответствует переходам без рождения или уничтожения фононов, а широкая полоса, называемая фононным крылом, состоит из слившихся электрон-фононных линий. БФЛ, как правило, существует только при криогенных температурах, исчезая при повышении температуры. Неоднородное уширение, в отличие от однородного, возникает только в ансамбле примесных молекул. В полимерах и стеклах, характеризующихся сильным структурным разупорядочением, каждая примесная молекула в аморфной матрице обладает разным локальным окружением. Ансамбль примесных молекул будет испускать фотоны различных частот в силу сильных различий в локальном окружении каждой молекулы, и в результате будет наблюдаться широкая спектральная полоса. В электронных спектрах хромофорных молекул содержится ценная информация о внутренней динамике неупорядоченной матрицы, поскольку электронные спектры очень чувствительны к локальному окружению хромофоров. В наибольшей степени динамические процессы проявляются в уширении БФЛ. Неоднородное уширение ограничивает спектральное разрешение, резко уменьшая информативность оптической спектроскопии и затрудняя определение структурных и динамических параметров неупорядоченных веществ. Именно по этой причине основными методами спектроскопии примесных аморфных сред являются методы, связанные с полным или частичным «снятием» неоднородного уширения в сочетании с возможностью увеличить спектральное разрешение и использовать преимущества селективной спектроскопии (за счет использования узкополосных лазеров). К таким методам относятся селективное возбуждение тонкоструктурных спектров флуоресценции [5], выжигание стабильных спектральных провалов [6] и фотонное эхо (ФЭ) [7, 8]. Указанные методы реализуют спектроскопию высокого разрешения, позволяя определять такие параметры, как величины расщепления кристаллических полей, электрические

и магнитные дипольные моменты и характерные времена затухания флуоресценции. Методика ФЭ позволяет путем измерения времени оптической дефазировки T_2 найти усредненную по ансамблю однородную ширину ($\Gamma_{\text{одн}}$), определяемую динамическими возмущениями энергетических уровней, которые присущи в равной степени всем примесным центрам.

Наиболее простой моделью, описывающей формирование однородной ширины линии оптического перехода и ее связь с T_2 , является модель взаимодействия электромагнитного излучения с системой двухуровневых примесных центров. В такой модели активные центры представляются в виде открытой системы – ансамбля двухуровневых частиц, которые взаимодействуют с электромагнитным полем и термостатом, а ширина спектральной линии, определяемая временем фазовой релаксации T_2 , может быть записана в виде:

$$\Gamma_{\text{одн}} = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{\pi T_2'}, \quad (1)$$

где T_1 – время жизни населенности или время продольной релаксации, T_2' – время фазовой когерентности (время чистой дефазировки), определяемое разбросом частот оптического перехода. Времена релаксации (а, следовательно, и $\Gamma_{\text{одн}}$) сильно зависят от температуры, поэтому одной из эффективных методик изучения релаксационных процессов служит метод, связанный с измерением температурной зависимости однородной ширины ($\Gamma_{\text{одн}}(T)$, где T – температура). Измерение $\Gamma_{\text{одн}}(T)$ какого-либо электронного перехода хромофорной молекулы дает возможность исследовать иерархию механизмов, определяющих оптическую дефазировку, которые последовательно активизируются с ростом температуры.

Давление также является эффективным и интересным инструментом для изучения внутренней динамики различных сред. Это связано с тем, что давление – один из основных термодинамических параметров, определяющих свойства вещества. Исследование влияния давления на различные (в том числе и оптические) характеристики изучаемых сред позволяет получать информацию о внутренней структуре и динамике упорядоченных сред, таких, как кристаллы. Важным и актуальным является изучение влияния давления на процессы уширения спектральных полос примесных молекул в аморфных (неупорядоченных) средах [9].

Как отмечалось выше, модель туннелирующих двухуровневых систем оказалась весьма полезной для описания низкотемпературных свойств аморфных сред, в частности, именно на ее основе оказалось возможным объяснить аномальное поведение теплопроводности и теплоемкости для широкого класса неупорядоченных веществ. Несмотря на это, микроскопическая природа этих феноменологических объектов остается непонятной. Так, предполагается, что ДУС и НЧМ связаны с наличием свободного объема в неупорядоченных средах. Именно этим и вызван интерес к исследованиям таких сред под давлением, которое рассматривается как инструмент, способный эффективно изменять свободный объем изучаемых веществ. Кроме того, высокое давление может приводить к исчезновению (коллапсу) некоторых ДУС, что также позволяет определить их параметры. Большое количество работ в данной области посвящено исследованию влияния внешнего давления на динамику полимеров при низких температурах (см, например, [9]). Подобная задача в области высоких температур до сих пор не решалась.

2. Методика измерения времен сверхбыстрой фазовой релаксации

Оптическая эхо-спектроскопия позволяет измерять однородные ширины электронных переходов хромофоров, скрытые внутри широкого неоднородно-уширенного контура по кривым спада эхо-сигналов. Методика фотонного эха эффективна

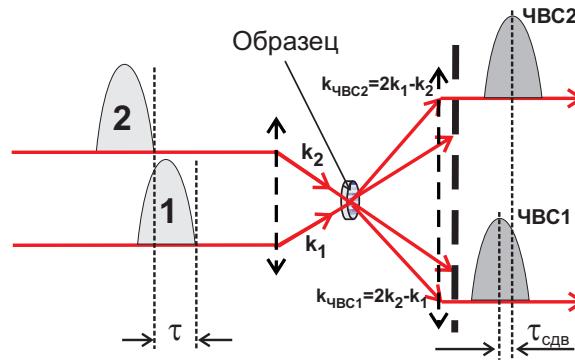


Рис. 1. Схема возбуждения сигналов ЧВС. Обозначения: $\tau = 0.006 - 0.6$ пс – временной интервал («задержка») между возбуждающими импульсами (1 и 2), $\tau_{\text{сдв}}$ – относительный временной сдвиг между максимумами сигналов «задержанного» и «опережающего» ЧВС (ЧВС1 и ЧВС2 соответственно), k_i – волновые векторы возбуждающих импульсов и сигналов ЧВС1 и ЧВС2, $i = 1, 2$

лишь в том диапазоне температур, где в кривой спада удастся выделить вклад БФЛ электронного перехода, то есть измерить характеристическое время спада – время фазовой релаксации T_2 . С ростом температуры вклад БФЛ уменьшается, и при некоторой температуре график кривой становится симметричным. Однако информация о времени дефазировки содержится и в таких симметричных кривых спада. Здесь на помощь приходит тот факт, что при одновременном возбуждении резонансной среды лазерными импульсами эта среда высвечивает сигналы так называемого четырехволнового смешения (ЧВС) в разных направлениях. Варьируя задержку между возбуждающими импульсами и регистрируя одновременно сигналы ЧВС, можно по временной раздвижке ($\tau_{\text{сдв}}$) между максимумами этих сигналов измерять времена фазовой релаксации T_2 , то есть определять однородные ширины линий электронных переходов.

Методика измерения коротких времен фазовой релаксации по спадам сигналов ЧВС была впервые предложена в работе А. Вейнера и Э. Иппена [10]. Схема эксперимента показана на рис. 1. Возбуждение резонансной среды двумя импульсами с волновыми векторами k_1 и k_2 при очень малых (фемтосекундных) временных интервалах («раздвижка») между ними приводит к высвечиванию двух сигналов ЧВС в направлениях $2k_2 - k_1$ и $2k_1 - k_2$. Удобно обозначить эти сигналы терминами «опережающее» и «задержанное» ЧВС, поскольку максимумы их кривых спада сдвинуты соответственно в сторону положительных и отрицательных временных задержек. При увеличении временного интервала τ_{12} между первым и вторым импульсами эхо-сигнал в направлении $2k_1 - k_2$ подавляется, и мы наблюдаем обычное первичное фотонное эхо (ПФЭ), подчиняющееся условию пространственного синхронизма $k_{\text{ПФЭ}} = 2k_2 - k_1$. Важным моментом здесь является возможность измерения временного сдвига между максимумами сигналов. Точность таких измерений значительно повышается за счет усреднения по огромному количеству «элементарных» сигналов фотонного эха.

В работе [11] было показано, что вывод точного аналитического выражения для расчета кривых спада сигналов ЧВС при возбуждении резонансной среды двумя лазерными импульсами представляет собой практически неразрешимую задачу. Поэтому во многих работах (см., например, [11, 12]) такие кривые моделировали численно с различными допущениями. Расчет откликов (с учетом гауссовой формы автокорреляционной функции (АФ) возбуждающих импульсов и в усло-

виях сильного неоднородного уширения) показывает, что временные зависимости интенсивности сигналов ЧВС имеют вид двух симметричных относительно нуля кривых [12]. Установлено также, что с ростом T_2 временной сдвиг $\tau_{\text{сдв}}$ увеличивается, что дает возможность определить время фазовой релаксации. Отметим, однако, что установление однозначной связи между величинами $\tau_{\text{сдв}}$ и T_2 является нетривиальной задачей, которая требует дополнительного исследования, выходящего за рамки настоящей работы.

Для увеличения временного разрешения методики использовали технику НФЭ, подробно описанную нами в работах [13, 14]. Предельное временное разрешение созданной экспериментальной установки достигает величины порядка ~ 20 фс при ширине автокорреляционной функции лазера $\sim 100\text{--}300$ фс.

3. Экспериментальная техника

3.1. Спектрометр некогерентного фотонного эха. Экспериментальная установка для спектроскопии неупорядоченных сред методами четырехволнового смещения и фотонного эха была создана в отделе молекулярной спектроскопии Института спектроскопии РАН (ИСАН, г. Троицк) [15]. Схема данной установки неоднократно обсуждалась ранее (см., например, [14, 15]), поэтому здесь мы остановимся лишь на основных ее характеристиках. Основа спектрометра НФЭ – лазер на красителе (спиртовой раствор родамин-6Ж) с поперечной накачкой второй гармоникой $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера, построенный по безрезонаторной схеме. Лазер генерирует импульсы с регулируемой (до 30 нм) шириной, длительностью 15 нс и энергией в импульсе до 2 мДж. Оптическая схема установки состоит из нескольких линий временных задержек, формирующих последовательность возбуждающих лазерных импульсов. Прецизионный механизм, снабженный шаговым двигателем, позволяет регулировать задержку между импульсами в больших пределах с шагом, кратным 5.6 фс. Детектирование сигналов ЧВС осуществляется чувствительной ПЗС-камерой PCO SensiCam EM с внутренним размножением электронов. Система регистрации представляет собой автоматизированный многоканальный измерительный комплекс, позволяющий управлять линиями временных задержек и стробированием фотоприемника, одновременно регистрировать различные эхосигналы и нормировочный сигнал лазера. Синхронное компьютерное управление лазером, линиями задержки, системой регистрации и предварительной обработки измеряемых сигналов осуществляется с помощью специально разработанного в ИСАН программного обеспечения («Компьютерная управляющая программа для исследования низкотемпературной динамики аморфных сред с использованием техники некогерентного фотонного эха», регистрационный номер 11221-04-251.1 от 29.10.2008, ИСАН).

3.2. Техника для контроля и измерения высокого давления. Для формирования гидростатического давления в образце последний помещается в специальную оптическую камеру высокого давления. Она представляет собой устройство, при помощи которого исследуемый образец сдавливается внутри гаскеты (медной либо латунной прокладки с отверстием), зажатой между двумя алмазными или сапфировыми наковальнями. Накováльни прижимаются друг к другу при помощи специального механического устройства на микрометрических винтах. Для целей эксперимента была разработана специальная конструкция камеры из инструментальной стали (изготовлена по оригинальным чертежам в механических мастерских ИСАН) с сапфировыми наковальнями (изготовлены в Институте кристаллографии РАН, г. Москва). Максимальное развиваемое в камере давление достигает 3 ГПа.

Измерение давления производили оптическим методом, путем регистрации изменений в спектре флуоресценции отдельных микрочастиц рубина, внедренных в исследуемый образец. Установка по измерению давления представляет собой спектрометр с дисперсией, достаточной для надежного разделения и регистрации компонент дублета (R_1 – R_2 -линии).

Отличительной особенностью разработанной экспериментальной техники является наличие спектрометра, снабженного люминесцентным микроскопом [16] для синхронной визуализации и детектирования флуоресценции микрокристалла рубина. Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 2 [17], а общий вид приведен на рис. 3. Флуоресценция возбуждается излучением от аргон-криптонового лазера на длине волны 514.5 нм либо от непрерывного твердотельного лазера Coherent Verdi V6 (532 нм). Схема является конфокальной; микрообъектив (6, рис. 2) с фокусным расстоянием 11 мм служит одновременно для фокусировки возбуждающего лазерного излучения на частице рубина и для сбора флуоресценции. При помощи светоделительной пластины часть пучка отводится на схему визуализации поля зрения микрообъектива. Работа установки основывается на регистрации изменения спектрального расстояния между линиями в дублете флуоресцентного излучения рубина с центральной длиной волны $\lambda = 692.76$ нм при варьировании давления. Давление в камере пересчитывается из величины сдвига R_1 -линии ($\Delta\lambda$) по сравнению с длиной волны (λ_0) этой линии при нормальном давлении в спектре люминесценции рубина по формуле [18]: $P[\text{ГПа}] = \frac{1904}{5} [(\Delta\lambda/\lambda_0) + 1]^5 - 1$. Как правило (при давлениях, меньших 10 ГПа), сдвиг линии мал по сравнению с центральной длиной волны, поэтому можно использовать приближенную линейную формулу: $P[\text{ГПа}] = 1904 \cdot (\Delta\lambda/\lambda_0)$.

Разработанная чувствительная аппаратура надежно регистрирует сигнал флуоресценции от микрокристаллов рубина, в том числе и от частиц, внедренных в исследуемый образец полимерной пленки с примесью красителя. Рассчитанные спектральные параметры дублета рубина позволяют определить значение давления, прикладываемого к исследуемому веществу с относительной погрешностью не более 50 МПа. Кроме того, при помощи дополнительных элементов (делительной пластины, объектива на микрометрической подвижке и ПЗС-камеры) можно прецизионно перемещать образец, визуальнo контролируя положение микрокристаллов рубина в поле зрения микроскопа.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для точной настройки схемы измерения давления исследовали спектр флуоресценции микрокристалла рубина, закрепленного на электродной структуре с периодом 10 мкм. Образец возбуждали аргон-криптоновым лазером. Изображение микроэлектродной структуры с находящимся на ней кристаллом рубина приведено на рис. 4, а. Спектр флуоресценции кристалла размером 30 мкм, измеренный при атмосферном давлении и комнатной температуре в спектральном диапазоне 690–696 нм, показан на рис. 4, б. Параметры съемки: время экспозиции – 1 с, ширина щели спектрометра – 80 мкм, температура в лаборатории – 296 К. Спектральные параметры дублета: положение максимума R_1 -линии – 694.30 нм, R_2 -линии – 692.91 нм.

Спектр флуоресценции микроскопического кристалла рубина размером около 40 мкм, помещенного в объем рабочего образца – пленку аморфного полиизобутилена, допированного молекулами тетра-*трет*-бутил-терилена (ТБТ/ПИБ), толщиной около 200 мкм, – при атмосферном давлении и комнатной температуре в сравнении с другими спектрами обнаруживает «подставку» за счет рассеянного света от матрицы и различных загрязняющих примесей.

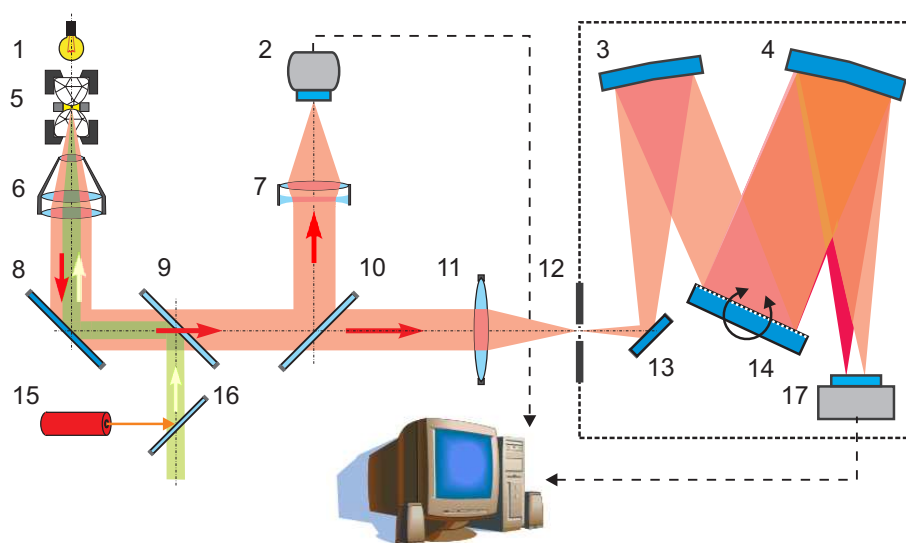


Рис. 2. Принципиальная схема люминесцентного микроскопа-спектрометра: 1 – лампа осветителя; 2 – ПЗС-камера для регистрации положения микрокристалла рубина в образце и фокусировки на нем лазерного излучения; 3 – входное зеркало спектрометра; 4 – выходное зеркало спектрометра; 5 – образец с внедренным в него микрокристаллом рубина, помещенный в камеру высокого давления; 6 – объектив для фокусировки лазерного излучения на микрокристалле; 7 – объектив; 8 – поворотное зеркало; 9, 10 и 16 – светоделительные пластинки; 11 – фокусирующая линза; 12 – входная щель спектрометра; 13 – цилиндрическое зеркало, 14 – дифракционная решетка; 15 – юстировочный лазер; 17 – чувствительная ПЗС-камера для регистрации спектра флуоресценции рубина

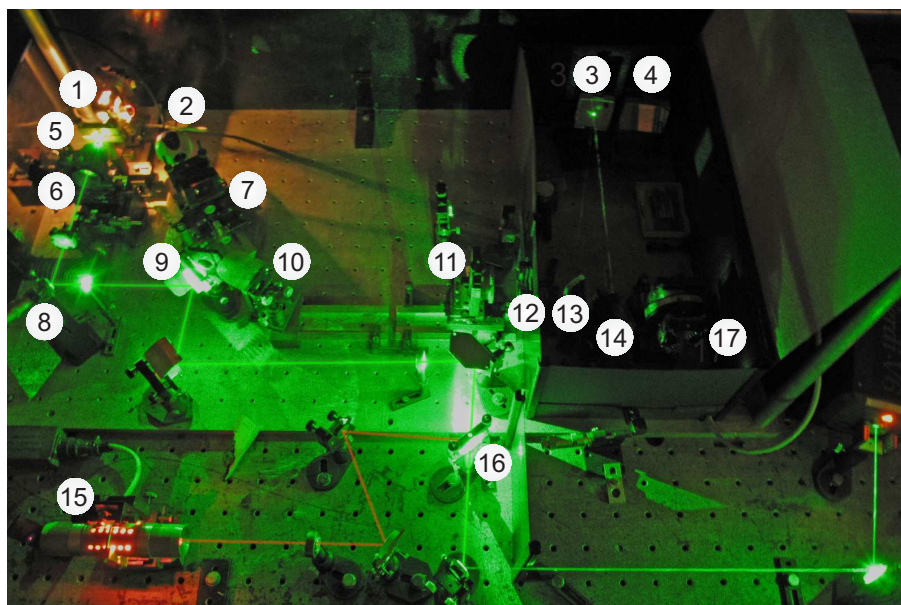


Рис. 3. Общий вид экспериментальной установки для измерения давления в оптической камере высокого давления по спектрам флуоресценции микроскопических рубиновых зондов (отдел молекулярной спектроскопии Института спектроскопии РАН, г. Троицк), обозначения те же, что и на рис. 2

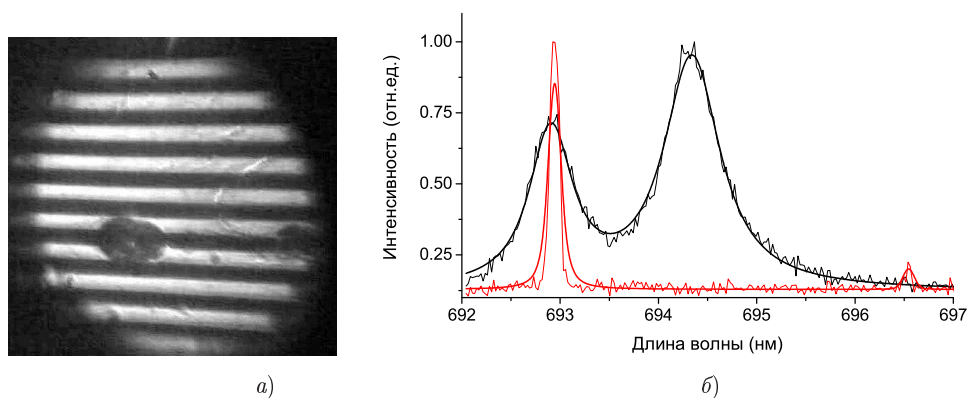


Рис. 4. Изображение микрокристалла рубина на электродной структуре с периодом 10 мкм (а) и его спектр флуоресценции при нормальном давлении и комнатной температуре с неоновыми реперными линиями (692.947 и 696.502 нм) (б)

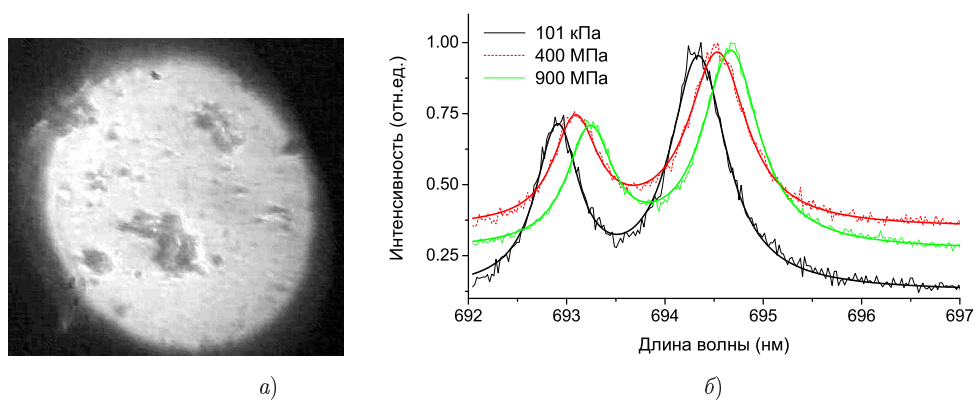


Рис. 5. Изображение образца (полиметилметакрилат с примесью родамина-101) с внедренным в него рубином (а) и его спектр флуоресценции при трех разных значениях гидростатического давления (б)

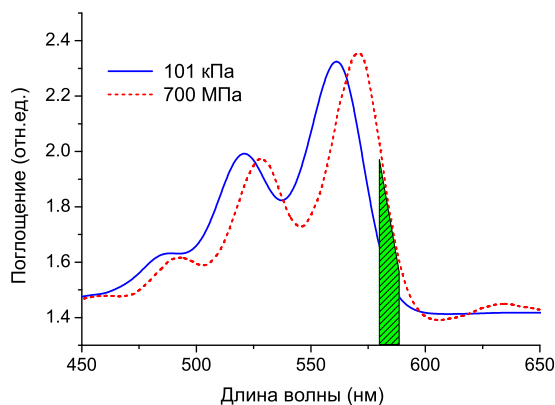


Рис. 6. Спектры поглощения тетра-*трет*-бутил-терилена в матрице полиизобутилена при комнатной температуре. Пунктирной линией показан спектр образца внутри оптической камеры высокого давления ($P \sim 700$ МПа). Заштрихованная область соответствует спектру возбуждающего лазерного излучения

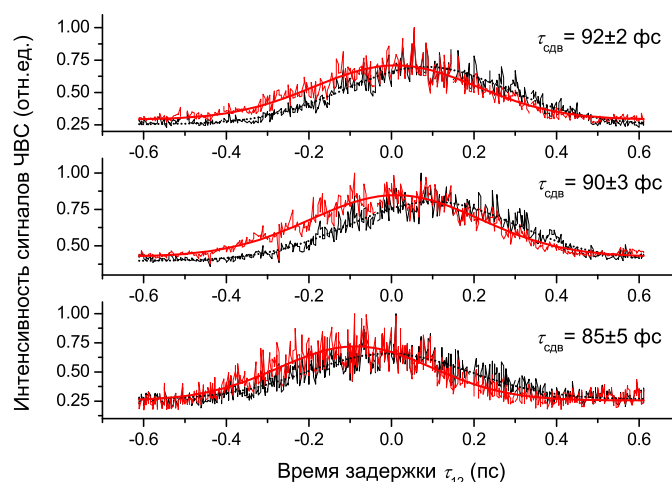


Рис. 7. Интенсивности сигналов «задержанного» и «опережающего» ЧВС в зависимости от времени задержки между возбуждающими импульсами при температуре $T = 77$ К и под давлением $P \sim 700$ МПа. Образец – полиизобутилен, допированный молекулами тетра-*трет*-бутил-терилена. Сплошная и пунктирная линии – результаты аппроксимации данных функциями Гаусса

Остановимся на описании эксперимента по измерению давления в оптической камере высокого давления, внутрь которой был помещен полиметилметакрилат с примесью родамина-101. Изображение образца с внедренным в него микрокристаллом рубина приведено на рис. 5, *а*. Небольшое количество полимера закладывали в гasket толщиной 0.8 мм с диаметром отверстия 700 мкм. Гasket с образцом зажималась между сапфировыми наковальнями, затем закручиванием винта создавали давление. На рис. 5, *б* приведен участок спектра (дублет) флуоресценции рубина в данном образце при трех рассчитанных значениях гидростатического давления: атмосферное, 400 МПа и 900 МПа. Спектральные параметры дублета: положение максимумов R_1 -линии – 694.34, 694.53 и 694.67 нм соответственно. Параметры съемки: время экспозиции – 5 с, ширина щели спектрометра – 80 мкм, температура в лаборатории – 295 К.

В дальнейшем измерения давления проводили по спектрам флуоресценции частиц рубина размером менее 1 мкм, которые внедряли в образец в очень малой концентрации. Это позволило значительно уменьшить вклад рассеяния при исследовании примесных полимерных пленок методами фотонного эха.

Кроме того, были выполнены эксперименты по спектроскопии примесных молекул в образце ТБТ/ПИБ методом некогерентного ФЭ в условиях высокого давления. Спектры поглощения образца при нормальном и повышенном давлениях показаны на рис. 6. Камеру высокого давления с исследуемым образцом помещали внутрь оптического азотного криостата, температуру внутри которого стабилизировали при помощи специального модуля управления с точностью ± 0.05 К. Кривые спада сигналов четырехволнового смешения для молекул тетра-*трет*-бутил-терилена в матрице полиизобутилена, измеренные при температуре жидкого азота и в условиях повышенного (около 700 МПа) внешнего давления, показаны на рис. 7. Мы зарегистрировали несколько таких кривых при одинаковых экспериментальных условиях. Измеренное значение относительного временного сдвига между максимумами сигналов четырехволнового смешения составляет величину $\tau_{сдв} = 89 \pm 3$ фс. Проведенные измерения характеризуются воспроизводимостью и большим отношением «сигнал к шуму».

Из приведенных на рис. 7 данных видно, что развитая техника позволяет надежно разделить сигналы «опережающего» и «задержанного» четырехволнового смещения и определить временную раздвижку между максимумами кривых спада. Тем самым открывается возможность прямого измерения характерных времен релаксационных процессов в неупорядоченных твердотельных средах. Таким образом, техника некогерентного ФЭ была успешно апробирована нами в ходе первых экспериментов по исследованию высокотемпературной динамики оптических спектров примесных аморфных полимеров при повышенном внешнем гидростатическом давлении в широком диапазоне температур (от криогенных до комнатной).

Заключение

Исследована высокотемпературная динамика оптических спектров примесных центров – хромофорных молекул-зондов в полимерных матрицах. Разработанный аппаратный комплекс (конфокальный люминесцентный микроскоп-спектрометр) позволяет синхронно визуализировать люминесцентные изображения микрообъектов и регистрировать спектры их флуоресценции. Развитая техника дает возможность с высокой точностью контролировать давление в камере по сдвигу линий флуоресценции рубина. Экспериментально установлена возможность использования спектроскопии НФЭ хромофорных молекул-зондов для исследования полимерных матриц в условиях повышенного давления. Получены данные о динамике оптических спектров молекул-хромофоров в аморфных матрицах при высоком давлении и температуре $T = 77$ К.

Исследование выполнено в рамках грантов РФФИ № 08-02-00032а, № 10-02-90714-моб-ст (Программа «Мобильность молодых ученых»), № 10-02-90000-Бел-а, при поддержке Президиума РАН (Программа «Квантовая физика конденсированных сред») и ОФН РАН (Программа «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» и «Фундаментальные основы акустической диагностики искусственных и природных сред»), Государственными контрактами (№ 02.740.11.0431 и № 02.740.11.0870) и Грантом Президента РФ (МД-3191.2009.2) (А.В. Наумов).

Summary

K.R. Karimullin, Yu.G. Vainer, A.V. Naumov, I.Yu. Eremchev, V.V. Samartsev. Optical Dephasing in Doped Polyisobutylene: Research by Means of Incoherent Photon Echo under High Pressure.

The method of probe spectroscopy of amorphous media is developed in the mode of incoherent photon echo, which makes it possible to study the processes of optical dephasing at high (up to room) temperatures and under high hydrostatic pressure. The incoherent photon echo spectrometer and the original experimental instrumentation for control and measuring of external hydrostatic pressure during the investigation of disordered impurity media are described. Optical dephasing of impurity tetra-*tert*-butyl-tyrelene (TBT) molecules embedded into the matrix of polyisobutylene (PIB) at high temperatures (77–300 K) is analyzed. Results of the investigation of the spectral dynamics of chromophore molecules under high pressure are provided.

Key words: amorphous media, optical dephasing, homogeneous line-width, four-wave mixing, incoherent photon echo, broadband laser, high pressure chamber, luminescence microscope, polyisobutylene, chromophore molecule, tetra-*tert*-butyl-tyrelene.

Литература

1. *Phillips W.A.* Amorphous solids. Low-temperature properties. – Berlin: Springer-Verlag, 1981. – 167 p.
2. *Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M.* Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses // *Phil. Mag.* – 1972. – V. 25, No 1. – P. 1–9.
3. *Phillips W.A.* Tunneling states in amorphous solids // *J. Low Temp. Phys.* – 1972. – V. 7, No 3–4. – P. 351–360.
4. *Freeman J.J., Anderson A.C.* Thermal conductivity of amorphous solids // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34, No 8. – P. 5684–5690.
5. *Personov R.I., Al'shits E.I., Bykovskaya L.A.* The effect of fine structure appearance in laser-excited fluorescence spectra of organic compounds in solid solutions // *Opt. Commun.* – 1972. – V. 6, No 2. – P. 169–173.
6. *Kharlamov B.M., Personov R.I., Bykovskaya L.A.* Stable 'gap' in absorption spectra of solid solutions of organic molecules by laser irradiation // *Opt. Commun.* – 1974. – V. 12, No 2. – P. 191–193.
7. *Копыллем У.Х., Нагибаров В.Р.* Световое эхо на парамагнитных кристаллах // *Физика металлов и металловедение.* – 1963. – Т. 15, № 2. – С. 313–315.
8. *Kurnit N.A., Hartmann S.R., Abella I.D.* Observation of a photon echo // *Phys. Rev. Lett.* – 1964. – V. 13, No 19. – P. 567–570.
9. *McIntire M.J., Yamaguchi M., Kol'chenko M., Vainer Yu.G., Chronister E.L.* High-pressure studies of optical dephasing in polymer glasses // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, No 1. – P. 227–233.
10. *Weiner A.M., Ippen E.P.* Novel transient scattering technique for femtosecond dephasing measurements // *Opt. Lett.* – 1984. – V. 9, No 2. – P. 53–55.
11. *Morita N., Yajima T.* Ultrahigh-time-resolution coherent spectroscopy with incoherent light // *Phys. Rev. A.* – 1984. – V. 30, No 5. – P. 2525–2536.
12. *Kobayashi T., Terasaki A., Hattori T., Kurokawa K.* Application of incoherent light for the study of femtosecond-picosecond relaxation in condensed phase // *Appl. Phys. B.* – 1988. – V. 47, No 2. – P. 107–125.
13. *Зуйков В.А., Каримуллин К.Р., Митрофанова Т.Г., Самарцев В.В., Шегеда А.М., Шкаликов А.В.* Некогерентное фотонное эхо в спектроскопии примесных оптически плотных сред // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2008. – Т. 72, № 12. – С. 67–72.
14. *Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Ерёмчев И.Ю., Наумов А.В., Самарцев В.В.* Сверхбыстрая оптическая дефазировка в примесном полиметилметакрилате: исследования методом некогерентного фотонного эха с фемтосекундным временным разрешением // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-матем. науки.* – 2008. – Т. 150, кн. 2. – С. 148–159.
15. *Вайнер Ю.Г., Груздев Н.В.* Динамика органических аморфных сред при низких температурах: Исследования резорфина в d- и d6- этаноле при 1.7–35 К методом некогерентного фотонного эха. I. Эксперимент. Основные результаты // *Оптика и спектроскопия.* – 1994. – Т. 76, № 2. – С. 252–258.
16. *Guttler F., Irngartinger T., Plakhotnik T., Renn A., Wild U.P.* Fluorescence microscopy of single molecules // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – V. 217, No 4. – P. 393–397.
17. *Каримуллин К.Р., Вайнер Ю.Г., Ерёмчев И.Ю., Наумов А.В.* Измерение давления методом микроспектроскопии флуоресценции рубиновых зондов // *Физика и применение микроволн. Сб. тр.* – М., 2009. – Ч. 4. – С. 51–53.

18. *Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J.* Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0,06 to 1 Mbar // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49, No 6. – P. 3276–3281.

Поступила в редакцию
01.02.10

Каримуллин Камиль Равкатович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, инженер Научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Квантовая оптика, нанофотоника и лазерная физика».

E-mail: *qamil@inbox.ru*

Вайнер Юрий Григорьевич – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией электронных спектров молекул Института спектроскопии РАН, г. Троицк.

Ерёмчев Иван Юрьевич – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории электронных спектров молекул Института спектроскопии РАН, г. Троицк.

Наумов Андрей Витальевич – доктор физико-математических наук, заведующий отделом молекулярной спектроскопии, заместитель директора по научной работе Института спектроскопии РАН, г. Троицк.

Самарцев Виталий Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.